

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12888

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 L 83/04 | L R X | | C 0 8 L 83/04 | L R X |
| C 0 8 K 3/22 | | | C 0 8 K 3/22 | |
| | | | 3/34 | |
| | | | 3/36 | |
| C 0 9 K 3/10 | | | C 0 9 K 3/10 | G |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-165495

(22) 出願日 平成7年(1995)6月30日

(71) 出願人 000190116

信越ポリマー株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号

(72) 発明者 三 鸞 公之

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信

越ポリマー株式会社東京工場内

(72) 発明者 田部井 秀樹

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信

越ポリマー株式会社東京工場内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐火難燃性シリコーンゴム組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 簡単な作業性、十分な耐火性及び強度を有し、燃焼時にガスの発生のない耐火難燃性シリコーンゴム組成物。

【構成】 平均単位式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ で示されるオルガノポリシロキサン、シリカ粉末、マイカ、クリスタライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、白金または同量の白金を含む白金化合物よりなる耐火難燃性シリコーンゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 平均単位式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ で示される(Rは非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、aは1.9~2.1の平均数)オルガノポリシロキサン

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| | 100重量部、 |
| (b) シリカ粉末 | 10~ 100重量部、 |
| (c) マイカ | 50~ 100重量部、 |
| (d) クリスタライト | 10~ 50重量部、 |
| (e) 水酸化アルミニウム | 1~ 80重量部、 |
| (f) 水酸化マグネシウム | 6~ 80重量部、 |
| (g) 白金または同量の白金を含む白金化合物を白金換算で(a)に対して | |

5~500ppm

からなり、水酸化アルミニウム／水酸化マグネシウムが1／9~4／6の比率であり且つ両者の合計量が10~80重量部である耐火難燃性シリコンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高温で焼結するとセラミック化して目地部及びガラス嵌め込み溝などに残存する耐火難燃性シリコンゴム組成物に関するものであり、発泡させて耐火目地材として、あるいは甲種、乙種防火戸のガラス押さえパッキング材として使用するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、PC板用耐火発泡目地材はクロロプレンゴムを発泡させ、これとセラミックファイバーを組合せたり、耐火材料を添加したシリコンゴム発泡体などが使用されていたが、前者はコンクリート面に貼り付ける作業が煩雑であり、後者ではシリコンゴムに白金触媒と耐火材料、例えばマイカ(雲母)、クリスタラ

イト(石英粉)などを添加したものがあつたが、これだけでは耐火性は不十分であつた。また、防火戸用定型ガasketの耐火難燃性シール部材は塩素系難燃剤を多量に添加したクロロプレンゴム、あるいはシリコンゴムに白金触媒と耐火材料、例えばマイカ、クリスタライトなどを添加したものがあつたが、前者は燃焼時多量の有毒な塩化水素ガスを発生し、後者の防火戸用シリコンゴムガasketでは燃焼後の十分な強度が得られず、脱落するなどして耐火機能が十分とは云えなかつた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これら従来の耐火性組成物の不利な点、即ち煩雑な作業性、不十分な耐火性、不十分な強度、燃焼時の有毒ガスの発生などの問題点を解決できる耐火難燃性シリコンゴム組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、(a) 平均単位式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ で示される(Rは非置換または置換の同種または異種の1価炭化水素基、aは1.9~2.1の平均数)オルガノポリシロキサン

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| | 100重量部、 |
| (b) シリカ粉末 | 10~ 100重量部、 |
| (c) マイカ | 50~ 100重量部、 |
| (d) クリスタライト | 10~ 50重量部、 |
| (e) 水酸化アルミニウム | 1~ 80重量部、 |
| (f) 水酸化マグネシウム | 6~ 80重量部、 |
| (g) 白金または同量の白金を含む白金化合物を白金換算で(a)に対して | |

5~500ppm

からなり、水酸化アルミニウム／水酸化マグネシウムが1／9~4／6の比率であり且つ両者の合計量が10~80重量部である耐火難燃性シリコンゴム組成物である。

【0005】以下に本発明を詳細に説明する。本発明は上記した問題点を解決するものであって、(a)は平均単位式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ で示され、式中aは1.9~2.1の平均数、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基またはこれらの基の炭素原子に結

合した水素原子の1部または全部がハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、エポキシ基、カルボキシ基などを含む有機基で置換された基であり、互いに同一または異種の非置換または置換の1価炭化水素基で、好ましくはその80モル%以上がメチル基であり、0.1~0.5モル%がビニル基であるオルガノポリシロキサンで、25℃における粘度が1,000cSt以上、好ましくは10,000cSt以上のものがよい。なお、このオルガノポリシロキサンの末端はシラノール基、メチル基、ビニル基などで封鎖されたもの、特にビニル基で封鎖されたものが好ましい。

【0006】(b)成分のシリカ粉末としては煙霧質シ

リカ、疎水性シリカ、湿式シリカ、石英粉末、珪そう土などの市販品が使用可能であり、これはシリコーンゴムの補強及び増量を目的とするが、これらの粒径は(a)のオルガノポリシロキサン中に均一に分散させる必要があるので $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この添加量は(a)のオルガノポリシロキサン100重量部に対して10~100重量部であるが、10重量部未満ではゴムの補強効果が不十分であり、100重量部を超えると補強効果は変わらず、かえってゴム本来の諸特性が減殺される。(c)成分のマイカ及び(d)成分のクリスタライトはこの組成物に耐火性、難燃性を与えるものであり、(c)成分の添加量は(a)のオルガノポリシロキサン100重量部に対して50~100重量部が必要であり、(d)成分の添加量は(a)のオルガノポリシロキサン100重量部に対して10~50重量部が必要である。この添加量が各々50重量部及び10重量部未満であると、高温下でセラミックス化されず、耐火性も不十分なものとなる。また各々100重量部を超えると、組成物が粘度の高いものになってしまう。マイカの粒径は $50\mu\text{m}$ 以下であることがオルガノポリシロキサン中における分散性、強度保持の観点から望ましい。一方、クリスタライトの粒径も同様の理由から $50\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0007】(e)成分の水酸化アルミニウム及び(f)成分の水酸化マグネシウムは何れも高温下で水分を放出して酸化アルミニウム、酸化マグネシウムになるが、このとき水の蒸発潜熱で燃焼温度を低下させる。2種類を共用する理由は、水酸化アルミニウムは 180°C 程度で水を放出し始め、 350°C 程度で放出を完了する。また水酸化マグネシウムは 340°C 程度から水を放出し始め 450°C 程度まで放出が続く。従って両者の共用により広い温度範囲で連続して水分を放出し、燃焼温度の上昇を抑制することができるが、十分な難燃性、耐火性を発揮させるためには両者の合計量が10~80重量部であることが必要である。10重量部未満ではその効果が不十分であり、80重量部を超えると成形性が劣り、硬く、脆くなって実用性に問題を生じる。この水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムによる連続した水の放出を最も効率よく行わせ、燃焼温度の上昇を抑制することのできる両者の混合比率としては、水酸化アルミニウム/水酸化マグネシウム=1/9~4/6である。また、これらが添加されることにより燃焼物のセラミック化が促進されるという特長も有する。これら両者は通常の市販品が使用可能である。

【0008】(g)成分の白金、白金化合物はシリコーンゴムの難燃化剤として、また添加した充填剤と共にシリコーンゴムの高温下におけるセラミック化剤として働くものである。一般にシリコーンゴムは架橋度が低いので高温ではシロキサン主鎖が分解して、急速に揮発性の低分子環状体を生成し燃焼を続ける。白金触媒が存在すると、これがゴムの空気と触れる表面で酸化・劣化を促

進し、高架橋構造をつくり出し、表面に有機基の少ない、不燃に近いシロキサン膜を形成して空気を遮蔽するため、ゴム内部へ延焼せず、ゴムが自己消滅する。この白金触媒の働きを補うため各種の少量の助剤を使用してもよい。この(g)成分としては白金黒のような金属白金、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、エーテル、アセトアルデヒドなどとの錯塩などが例示されているが、この金属白金はアルミナ、シリカゲルなどの担体に担持させたものであってもよく、塩化白金酸、その錯塩などはこれをアルコール溶液とし添加してもよい。添加する白金量は(a)のオルガノポリシロキサンに対し5~500ppmの範囲で添加する必要があるが、好ましくは20~200ppmの範囲で添加するのがよい。この添加量は5ppm未満では触媒本来の機能を発揮せず、500ppmを超えても触媒の効果は変わらないので、500ppmを超えて使用するのとは経済的ではない。

【0009】本発明の耐火難燃性シリコーンゴム組成物は上記した(a)~(g)成分の所定量を混合することによって容易に得ることができるが、これには必要に応じて(b)のシリカのゴム中での分散助剤としてアルコキシ基、シラノール基などを含有するシランまたは低分子シロキサンを配合してもよいがその種類及び量は最終ゴムの用途に応じて要求される物性により選択される。また耐火充填剤のマトリックスとオルガノポリシロキサンとの接着強度を向上させるために、これをシランカップリング剤等で処理してもよい。更には、耐熱向上剤、着色剤としてチタンホワイト、チタニエロー、ベンガラ、クロムグリーン、黄鉛などの無機顔料を添加してもよい。

【0010】本発明の組成物においては加熱・硬化により物理的特性の優れたシリコーンゴムとなるが、この硬化物は例えば 800°C 以上の高温に曝されても白金触媒によるシリコーンゴムの分解を抑制し、可燃性ガスの発生抑制と同時に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムからの水分放出による蒸発潜熱によって燃焼温度を低下させる。また発生した水蒸気による可燃性ガスの希釈作用により極めて燃え難くさせ、且つ揮発水による微小発泡を生じさせることにより体積膨張(1.1~1.5倍)を起こさせる。また水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マイカ、クリスタライト等とシリコーンゴムとが緊密に結合したセラミック状となることにより、サッシに固定されたガラス等をしっかりと保持することを可能にする。

【0011】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(シリコーンゴム組成物の調製) 両末端がビニル基で封鎖されたビニル基含量 0.15mol%のメチルビニルポリシロキサン・KE78VBS (信越化学工業社製商品名) 100重

量部に比表面積 100m²/gの乾式シリカ50重量部、平均粒径13μmのマイカ（白雲母）40重量部、平均粒径4μmのクリスタライト（石英粉）20重量部、白金触媒・CAT PC-2（信越化学工業社製商品名）を白金換算でメチルビニルポリシロキサンに対して 50ppm添加した。上記標準配合に水酸化アルミニウム（平均粒径1μm）及び水酸化マグネシウム（平均粒径0.6μm）を夫々添加量を変えて加え、更に架橋剤としてモノメチルシラン 1.5重

量部を加えて（表1）に示すような8種類の耐火難燃性組成物を調製した。

【0012】（実施例1～3及び比較例1～5）これらを加熱炉に入れJIS A1311で規定されている加熱温度曲線に合わせて昇温させて燃焼させた。

【0013】

【表1】

| | | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | | | |
|-----------------------|----------------------------|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 組 成 物 | メチルポリシロキサン | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 架橋剤 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | 乾式シリカ | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | マイカ | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | クリスタライト | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 白金触媒(ppm) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 水酸化アルミニウム | 5 | 15 | 20 | 0 | 0 | 50 | 80 | 0 |
| | 水酸化マグネシウム | 45 | 35 | 30 | 0 | 50 | 0 | 0 | 80 |
| 焼 結 体 物 性 | 硬度 (JIS A) | 75 | 75 | 75 | 60 | 75 | 75 | 85 | 85 |
| | 引張強度 (kg/cm ²) | 65 | 64 | 62 | 72 | 62 | 63 | 40 | 38 |
| | 伸び (%) | 230 | 223 | 220 | 255 | 225 | 224 | 90 | 92 |
| | 酸素指数 | 70 | 80 | 75 | 35 | 65 | 65 | 88 | 90 |
| | 硬さ | ○ | ◎ | ○ | × | △ | △ | ◎ | ◎ |
| | 形状保持性 | ○ | ◎ | ○ | × | △ | △ | × | × |
| | 体積増加率 (%) | 125 | 135 | 140 | 105 | 110 | 110 | 105 | 110 |

組成物の単位は重量部、但し白金触媒のみ メチルポリシロキサン100 重量部
に対するppm を示す。

【0014】得られた焼結体について硬度、引張強度、伸び率、体積増加率、酸素指数（JIS K7201）を測定し

た。またその硬さと形状保持性を下記の基準で評価し（表1）に示した。

焼結体の硬さ ◎：硬く、叩くと金属的な音がする
○：比較的硬く、叩くと金属的な音がする
△：比較的硬いが、金属的な音はしない
×：硬くなく、脆い
形状保持性 ◎：比較的強く握っても崩れない
○：やや強く握ると崩れる
△：上記より脆い
×：脆い

【0015】以上の実施例から本発明の耐火難燃性シリコーンゴム組成物は燃焼し難く、その焼結体の形状保持性も十分であることから、有用な耐火難燃性組成物であることが確認された。

【0016】

【発明の効果】本発明の耐火難燃性シリコーンゴム組成物は耐火目地材として、あるいは防火戸のガラス押さえパッキング材として簡単な作業性、十分な耐火性、十分な強度を備え且つ有毒ガスの発生もなく安全であるから、従来品の問題点を解決できるものである。

DETAIL**JAPANESE****LEGAL
STATUS**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-012888

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl. C08L 83/04

C08K 3/22

C08K 3/34

C08K 3/36

C09K 3/10

(21)Application number : 07-165495

(71)Applicant : SHIN ETSU POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1995

(72)Inventor : MITSUHASHI KIMIYUKI
Tabei Hideki

(54) FIREPROOF, FIRE-RETARDANT SILICONE RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a fireproof, fire-retardant joint compd. which has satisfactory flame retardancy and strength and is free from a toxic gas by incorporating a silica powder, mica, a crystallite, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, and a platinum catalyst into an organopolysiloxane.

CONSTITUTION: 10 to 100 pts.wt. (hereinafter referred to as 'pts.') silica powder (B), 50 to 100 pts. mica (C), 10 to 50 pts. crystallite (D), 1 to 80 pts. aluminum hydroxide (E), 6 to 0 pts. magnesium hydroxide (F), platinum or a platinum compd. in an amt. of 5 to 500ppm in terms of platinum based on the component (A), the component (E) to component (F) ratio being (1:9) to (4:6) with the total amt. of the components (E) and (F) being 10 to 80 pts., are incorporated into 100 pts. organopolysiloxane having an average unit of $\text{RaSiO}(4-a)/2$ (W R represents a hydrocarbon; (a) is an average number of 1.9 to 2.1) to prepare a fireproof, fire-retardant silicone rubber compsn. The components (E) and (F) release water at a high temp. to lower the combustion temp., and, together with the components (C) and (D), combine with the component (A) to form a ceramic-like material to hold a supporting structure.